

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

O. V. Gusakova, P. K. Galenko, V. G. Shepelevich, D. V. Alexandrov, Formation of the microstructure of rapidly solidified alloys for the system Sn–Bi, *Vestn. Udmurtsk. Univ. Mat. Mekh. Komp. Nauki*, 2016, Volume 26, Issue 3, 388–400

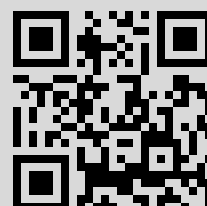
DOI: <https://doi.org/10.20537/vm160308>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 213.142.35.54

September 28, 2020, 13:21:05



УДК 548.735, 669.6

© О. В. Гусакова, П. К. Галенко, В. Г. Шепелевич, Д. В. Александров

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sn–Bi¹

Приведены результаты исследования структуры быстрозатвердевших сплавов системы Sn–Bi, полученных при скорости охлаждения расплава 10^5 К/с с составами Sn–X мас. % Bi ($X = 13, 20, 30, 43$). Исследования микроструктуры проводились с помощью растровой электронной микроскопии, зеренная структура анализировалась методом дифракции отраженных электронов. Установлено, что кристаллизация всех исследуемых сплавов протекает по химически безразделительному механизму с образованием пересыщенного твердого раствора висмута в решетке олова с составом соответствующим исходному. Наблюдения за распадом твердого раствора при комнатной температуре показывают, что для сплавов концентрация висмута в которых не превышает предельной растворимости висмута в олове (20 мас. %) распад протекает по смешанному механизму непрерывного и прерывистого распадов. В результате непрерывного распада в объеме зерна олова образуются игольчатые когерентные включения висмута. Скорость прерывистого распада увеличивается с повышением концентрации висмута в расплаве. В доэвтектических сплавах с концентрацией висмута выше предельной растворимости распад протекает по прерывистому механизму. Полный распад происходит в несколько стадий, в результате чего в фольгах формируются участки с микроструктурой различной степени дисперсности.

Ключевые слова: сверхбыстрая закалка из расплава, химически безразделительная кристаллизация, твердый раствор, непрерывный распад, прерывистый распад, олово, висмут.

DOI: [10.20537/vm160308](https://doi.org/10.20537/vm160308)**Введение**

Внимание к сплавам системы олово–висмут определяется их практической значимостью, связанной с использованием эвтектики Sn–Bi для бессвинцовой пайки. Влияние условий охлаждения на микроструктуру сплавов системы Sn–Bi изучалось различными авторами [1–5]. Показано, что в массивных образцах при скоростях охлаждения расплава от 10^{-2} до 10^2 К/с протекают процессы кристаллизации, приводящие к разделению сплава на области различного состава [1, 2]. В работах [3, 4] исследовались процессы направленного затвердевания дендритов в тонких слоях сплавов системы Sn–Bi. При скоростях охлаждения $8,3 \cdot 10^{-3}$ К/с и $3,3 \cdot 10^{-2}$ К/с длина вторичных ветвей дендритов находилась в пределах 100–150 мкм, толщина достигала 50 мкм. С ростом скорости охлаждения от 1 до 2 К/с расстояние между первичными стволами дендритов линейно убывает. При увеличении скорости охлаждения выше 2 К/с наблюдается переход от дендритного роста к ячеистому [4]. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются расчетами, связывающими характеристики процесса затвердевания с параметрами образовавшейся микроструктуры в рамках модели Курца–Фишера [6]. Повышение скорости охлаждения расплава 10^3 – 10^5 К/с достигается при получении капель с помощью распыления [7]. В частности, в работе Q. J. Zhai и др. [5] представлены результаты исследований сплава системы Sn–Bi эвтектического состава, полученные методом распыления. Показано, что при понижении размера частицы и увеличении скорости охлаждения расплава структура изменяется от смешанной «нормально-аномальной» до «полностью аномальной».

¹Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант номер 16–11–10095). Гусакова О. В. благодарит сотрудников лаборатории многомасштабного математического моделирования за кооперацию и Уральский федеральный университет за администрирование пост-докторской позиции.

Более высокие скорости охлаждения расплава, 10^5 – 10^6 К/с, достигаются при получении фольг методом сверхбыстрой закалки из расплава. Такие высокие скорости охлаждения приводят к множественности путей формирования метастабильных фаз [7] и их эволюции благодаря процессам коалесценции, старению или распаду, сопровождаемые различными процессами переноса. Действительно, к настоящему времени существует множество как экспериментальных [8–11], так и теоретических [12–14] работ, показывающих возможность химически безразделительной кристаллизации с образованием пересыщенного (метастабильного) твердого раствора при достижении глубоких переохлаждений или сверхбыстрой закалке для широкого спектра составов сплавов. Будут ли распадаться такие метастабильные растворы и каково время их существования — эти ключевые вопросы формирования микроструктуры легкоплавких сплавов на основе олова до настоящего времени практически не изучены. Как отмечается в монографии Л. Н. Ларикова [15], причиной этого является в первую очередь то, что при комнатной температуре распад в легкоплавких сплавах на основе олова протекает очень быстро, что затрудняет: (а) анализ первичной (метастабильной) микроструктуры и (б) исследование процесса распада экспериментальными методами.

Как известно [16], скорость структурно-фазовых превращений при деформации и старении определяется так называемой «гомологической температурой». Чем выше ее значение, тем быстрее протекают диффузионные процессы и процессы перестройки микроструктуры. Для легкоплавких эвтектических сплавов при нормальных условиях значение гомологической температуры приближенно равно 0,7 [16]. При такой температуре интенсивно протекают диффузия и структурно-фазовые превращения. Игнорирование этих процессов может привести к неправильным представлениям о механизмах формирования микроструктуры.

При этом до настоящего времени не известны работы, в которых бы систематически исследовалась возможность безразделительного затвердевания сплавов с концентрацией компонент, изменяющейся в широком интервале значений. В связи с этим целью настоящей работы является исследование микроструктуры быстрозатвердевших сплавов системы Sn–Bi, с концентрацией висмута от значений, не превышающих предельную равновесную растворимость, до околоэвтектических составов.

§ 1. Методика эксперимента

В работе исследовались сплавы Sn–X мас. % Bi ($X = 13, 20, 30, 43$). Исходные материалы получены сплавлением в кварцевых ампулах компонентов, чистота которых не менее 99.99 %. Затем из них изготовлены фольги путем кристаллизации капли расплава на внутренней полированной поверхности быстро вращающегося полого медного цилиндра диаметром 20 см. Линейная скорость движения поверхности кристаллизатора равна 15 м/с. Скорость охлаждения расплава, оцененная по толщине фольги, примерно равна $2\text{--}5 \cdot 10^5$ К/с [8].

Поскольку известно [15], что в закаленных на воздухе массивных образцах сплавов Sn–Bi наблюдается прерывистый распад пересыщенного твердого раствора, то были проведены исследования быстрозатвердевшей фольги после ее гомогенизации и закалки на воздухе. Перед закалкой на воздухе фольгу выдерживали 60 минут при температуре, превышающей температуру сольвуса (для сплава Sn–13 мас. % Bi $T = 400$ К).

Микроструктура фольг исследовались сразу после их изготовления (через 10–20 минут), а также in-situ со стороны, прилегающей к кристаллизатору и свободно затвердевающей стороны. Микроструктура наблюдалась в отраженных электронах с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1455VP.

Химический состав определялся рентгеноспектральным микроанализом с относительной погрешностью не более 5 %. Фазовый состав фольг определялся методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ), реализованным с помощью системы HKL EBSD Premium System Channel 5, исследована зеренная структура фольг. Для фаз на основе олова и висмута определены ориентации кристаллов в каждой точке сканирования (шаг

сканирования задавался в зависимости от увеличения от 0,1 до 0,5 мкм) и построены картины зеренной структуры. В представленных результатах использована стандартная для системы HKL EBSD Premium System Channel 5 схема окраски зерен согласно их ориентации относительно исследуемой поверхности образца [17].

§ 2. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена равновесная диаграмма состояния системы олово–висмут, на которой отмечены составы исследуемых быстрозатвердевших сплавов [18], которые представляют две группы: сплавы с концентрацией висмута, не превышающей предельную растворимость, и доэвтектические сплавы с концентрацией висмута существенно выше предельной растворимости. На рисунке 2 представлены результаты исследования микроструктуры гомогенизированной и закаленной на воздухе фольги сплава Sn–13 мас. % Bi через: а) 60 минут и б) 120 минут после изготовления, соответственно.

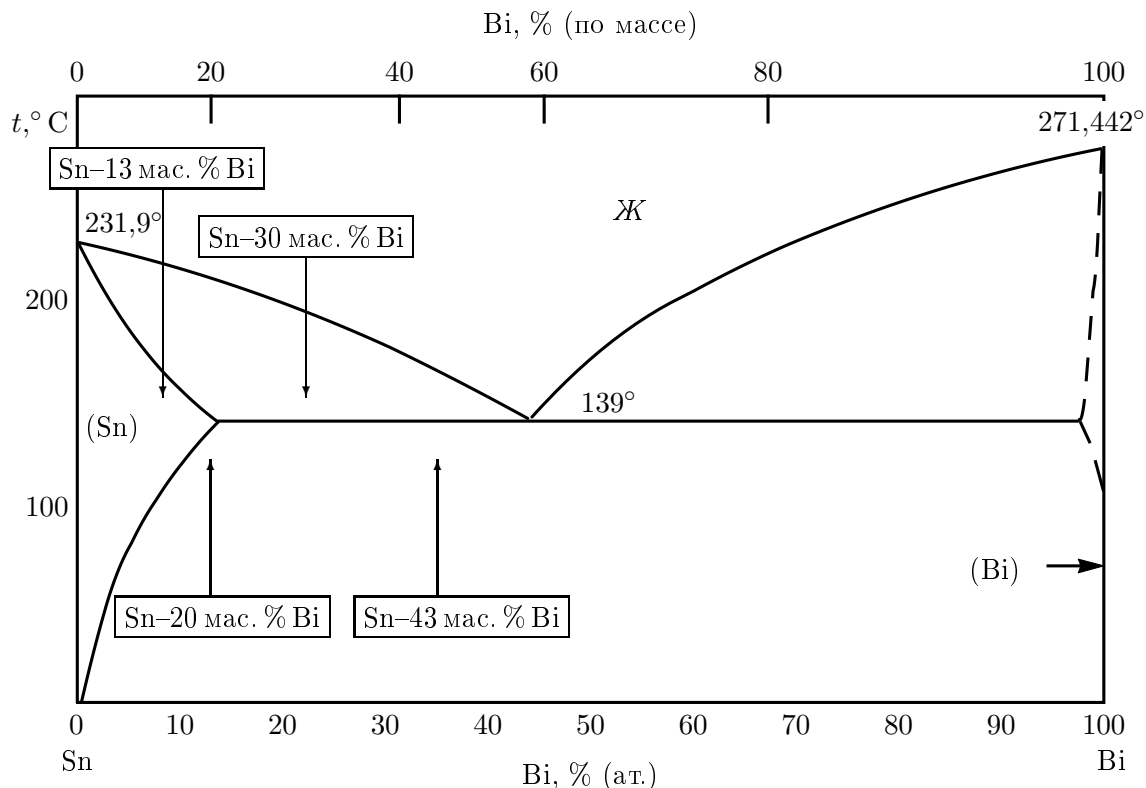


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы Sn–Bi

Как видно из рисунка 2, структура гомогенизированного и закаленного на воздухе сплава является типичной структурой, формирующейся в результате распада пересыщенного твердого раствора по прерывистому механизму. Процесс прерывистого распада начинается с накопления на границе зерна избыточной примеси и на ней образуются аллотриоморфные зародыши. В результате различия в химических потенциалах приграничной и объемной областей зерна начинается процесс движения границы зерна. Этот процесс может начаться и до образования зародышей, в результате накопления рассредоточенной примеси на границе зерна. При движении границы происходит удлинение аллотриоморфов в направлении движения границы. Таким образом, формируются ячейки распада, границы которых разделяют области, в которых распад уже произошел, и области, где пересыщенный твердый раствор еще не успел распасться (рис. 2, а). На рисунке 2, а границы распада показаны стрелками. Микроструктура

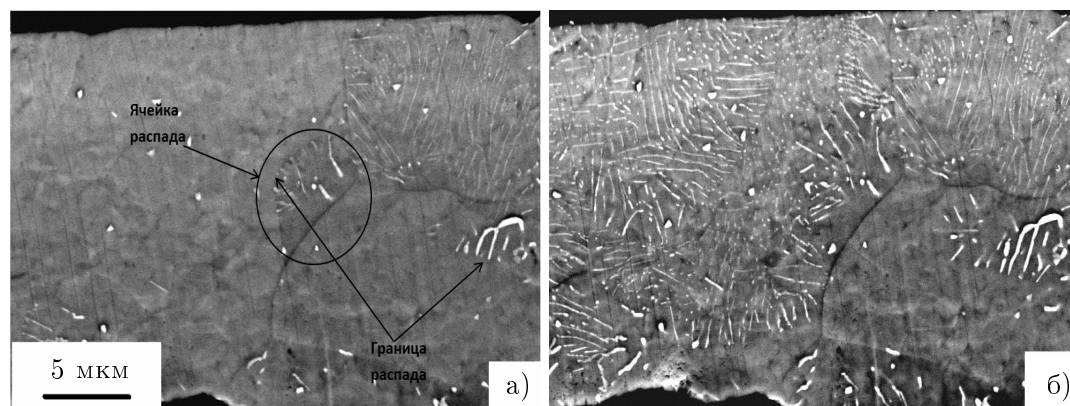


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава Sn–13 мас. % Bi после закалки на воздухе при наблюдении через различные промежутки времени t : а) $t = 60$ мин; б) $t = 120$ мин

внутри ячеек представляет собой тонкие чередующиеся ламели висмута в олове, удлиняющиеся в направлении движения границы.

При исследовании быстрозатвердевших фольг Sn–13 мас. % Bi обнаружено, что через 10 минут после изготовления фольги также фиксируется процесс распада пересыщенного твердого раствора по прерывистому механизму. На картине микроструктуры также можно выделить границу распада, ячейки распада и ламели висмута, удлиняющиеся при движении границы (рис. 3). Область ячеек распада имеет более темный цвет, чем остальная часть зерна. Со вре-

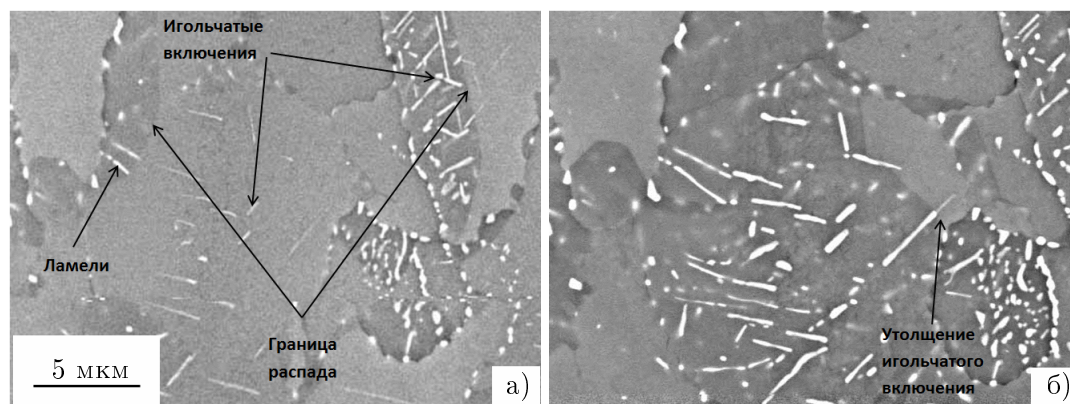


Рис. 3. Микроструктура поверхности быстрозатвердевшей фольги сплава Sn–13 мас. % Bi при наблюдении через промежутки времени t после изготовления: а) $t = 25$ мин; б) $t = 90$ мин

менем количество таких областей увеличивается. Поскольку изображения получены в отраженных электронах, то светлые участки должны иметь большую среднюю атомную плотность, чем темные. Действительно, по результатам микрорентгеноспектрального анализа концентрация висмута в светлой области составила $13,0 \pm 0,5$ мас. % Bi, а в темной области составила $8,0 \pm 0,5$ мас. % Bi. Концентрация висмута в темной области ниже за счет его диффузии из матрицы в выделения.

Также следует отметить, что при прерывистом распаде в быстрозатвердевших фольгах движение границы не всегда сопровождается ростом ламелей. Часто движение сопровождается утолщением уже существующих включений (рис. 2) встречающихся на пути границы. В нашем случае это игольчатые включения, образовавшиеся по непрерывному механизму еще до начала процесса прерывистого распада и однородно располагающиеся по всему объему зерна.

Игольчатые включения, образующиеся в объеме зерна, имеют упорядоченное расположение. Для фольг системы Sn–Bi включения параллельны между собой или расположены под углом близким к 60° . Четкая ориентация включений второй фазы характерна для выделений когерентных или частично когерентных матрице. Исследования методом ДОЭ показали, что в быстрозатвердевших фольгах сплава Sn–Bi при непрерывном распаде пересыщенного твердого на основе олова осуществляется сопряженность фаз при которой $(011) \text{ Sn} \parallel (10\bar{1}2) \text{ Bi}$. При этом зарождение когерентных включений Bi вдоль указанных плоскостей Sn обеспечивает минимальную поверхностную энергию системы, а их рост осуществляется вдоль плоскостей легчайшего скольжения, что в нашем случае совпадает с плоскостями сопряжения.

В тех участках фольги, где в результате непрерывного распада образовалось большое количество иглообразных выделений, рост ламелей фазы Bi прекращается. Однако движение границы распада продолжается и при ее прохождении через иглообразные выделения Bi, толщина последних увеличивается (рис. 3, б) [19]. Причем увеличение толщины тем больше, чем меньше скорость перемещения границы. Утолщение выделений обусловлено тем, что движущаяся граница увлекает за собой большое количество дефектов (вакансий и атомов примеси) [15], что значительно облегчает пограничную диффузию атомов висмута.

Проведенные наблюдения in-situ за процессом движения границы распада в быстрозатвердевших фольгах и фольгах, закаленных на воздухе, позволили непосредственно определить скорость ее перемещения при комнатной температуре. Скорость движения границы прерывистого распада в фольгах, закаленных на воздухе, заметно не отличается от скорости движения границы распада в быстрозатвердевших фольгах для одного и того же состава образцов. Экспериментально установленная при наблюдениях in-situ скорость движения границы прерывистого распада в быстрозатвердевших и закаленных на воздухе фольгах сплава Sn–13 мас. % Bi имеет значение в пределах $(1-4) \cdot 10^{-9}$ м/с. Такие скорости распада характерны для большинства материалов в случае, когда распад контролируется диффузией по границам зерен [11].

Известно что граница прерывистого распада может быть как высокоугловой так и малоугловой, при этом в межламельном пространстве матрица может поворачиваться как на большой, так и на малый угол [11, 15, 20]. Исследования процесса распада с помощью метода ДОЭ показали, что в случае распада пересыщенного твердого раствора в системе Sn–Bi движущаяся граница распада является высокоугловой. На рисунках 4, а и б приведена микроструктура участка фольги с начинающимся от границы зерна прерывистым распадом, полученная в отраженных электронах в РЭМ и методом ДОЭ, соответственно.

На рисунке 4, в приведен экспериментальный профиль разориентации двух участков образца вдоль линии A–A1, пересекающей границу распада. Как следует из полученных данных, прерывистый распад протекает с поворотом матрицы на большой угол между эквивалентными плоскостями, который в приводимом примере составляет 38 градусов. При этом ориентация матрицы в области распада совпадает с ориентацией зерна, от которого начался распад.

Исследования in-situ позволили установить, что в быстрозатвердевших фольгах, содержащих до 17 мас. % Bi, скорость движения границы прерывистого распада составляет $(2 \dots 4) \cdot 10^{-9}$ м/с и растет с увеличением содержания висмута.

Поскольку при прерывистом распаде, как правило, регистрируются две системы рентгеновских отражений [15], процесс распада в фольгах сплава Sn–13 мас. % Bi был исследован с помощью рентгеноструктурного анализа. Наблюдения велись за положением дифракционного максимума 600 твердого раствора олова. Результаты исследований приведены на рисунке 5. В процессе распада пересыщенного твердого раствора происходит уменьшение интенсивности линии 600 и одновременно появляется дифракционный максимум, смещенный в область более высоких углов. Новый дифракционный максимум также принадлежит линии 600 твердого раствора на основе олова, но с меньшей концентрацией висмута.

Сосуществование двух линий, принадлежащих отражению от идентичной системы плоскостей, свидетельствует о наличии областей с различной концентрацией висмута в растворе. Уменьшение интенсивности первого максимума и рост интенсивности второго происходят из-за увеличения объема областей твердого раствора олова с меньшей концентрацией висмута за

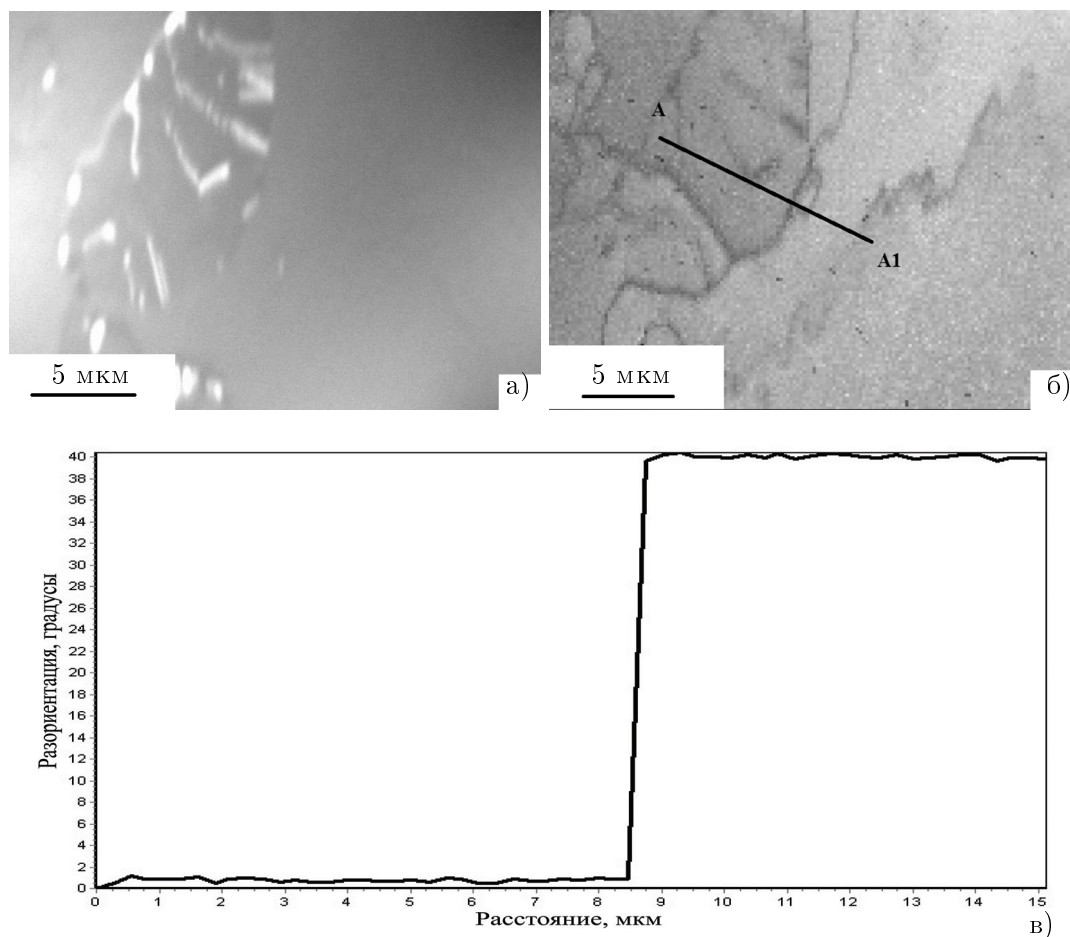


Рис. 4. Движение границы прерывистого распада: а) изображение в отраженных электронах; б) изображение, полученное методом ДОЭ; в) ориентация зерен вдоль линии А–А1, пересекающей границу распада

счет областей с большим его содержанием. Это подтверждает протекание прерывистого распада, происходящего со скачкообразным изменением параметра решетки. Концентрация висмута в решетке матрицы после первого цикла прерывистого распада остается повышенной и составляет, исходя из данных рентгеноструктурного анализа, 8,1 мас. % Bi. Установлено, что распад не завершается в результате первой стадии прерывистого распада, а фиксируются последующие стадии. Равновесная концентрация висмута равная 1,8 мас. % в фольгах Sn–13 мас. % Bi достигается в результате второй стадии распада за 5 суток.

На рисунке 6 приведена микроструктура фольг состава Sn–20 мас. % Bi соответствующего предельной равновесной растворимости висмута в олове при температуре сольвуса. Как видно из рисунка 6, а, микроструктура фольг через 20 минут после их изготовления характеризуется наличием тонких ламелей висмута в матрице олова. Направление ламелей изменяется от зерна к зерну. Сравнительный анализ вида микроструктуры фольг Sn–20 мас. % Bi через 20 минут после изготовления и закаленных на воздухе сплавов Sn–13 мас. % Bi через 50 минут после изготовления показывает их очевидную схожесть: в обоих случаях мы наблюдаем ламеллярную микроструктуру. Такое подобие микроструктур может означать, что при сверхбыстрой закалке фольг Sn–20 мас. % Bi, так же как и в фольгах с меньшей концентрацией висмута, осуществляется безразделительная кристаллизация и образование пересыщенного твердого с полным захватом висмута решеткой олова. Со временем протекает распад пересыщенного твердого раствора по прерывистому механизму, который и приводит к ламеллярному виду микроструктуры. Поскольку, как уже было упомянуто выше, повышение концентрации висмута вызывает

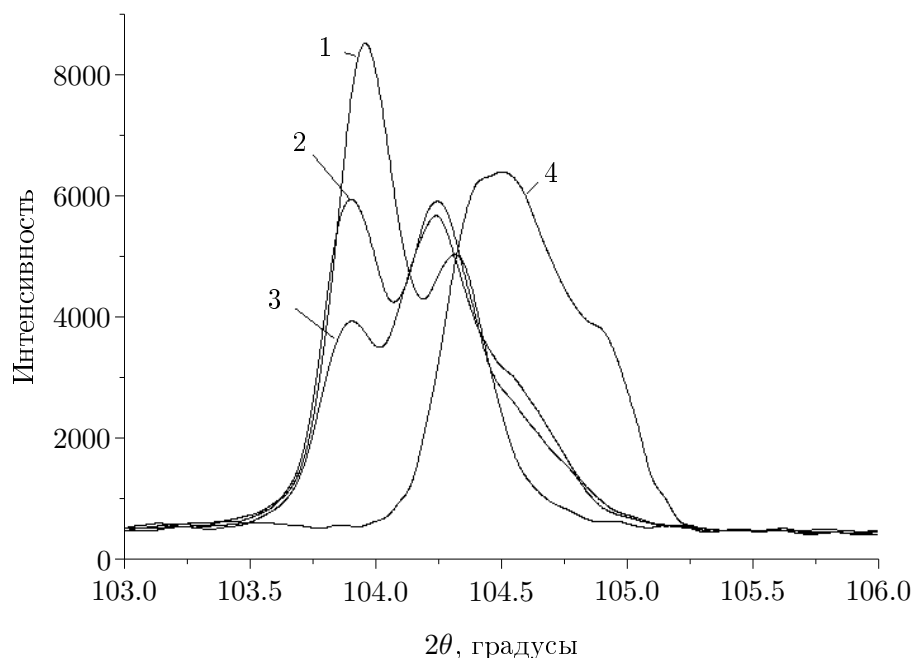


Рис. 5. Изменение интенсивности дифракционного максимума 600 олова через:
(1) 20 минут; (2) 60 минут; (3) 120 минут; (4) 24 часа после изготовления

увеличение скорости распада, то в фольгах Sn–20 мас. % Вi мы не успеваем зафиксировать процесс движения границы распада.

Однако дальнейшее наблюдение изменения микроструктуры фольги с течением времени при комнатной температуре показали, что описанная выше ламеллярная микроструктура не является стабильной. На рисунке 6, б приведена микроструктура фольг Sn–20 мас. % Вi через 60 минут после изготовления, которая помимо участков с тонкими ламелями висмута (микроструктура А-типа) характеризуется участками с более крупными равноосными включениями (микроструктура В-типа). Участки с микроструктурой В-типа локализируются у границы зерна, отделены от участков с микроструктурой А-типа четкой видимой границей, а также фаза олова в этих участках имеет более темный цвет, чем в участках А-типа, что в свою очередь свидетельствует о различной концентрации висмута в матрице олова в этих областях. Вышеописанные особенности микроструктуры свидетельствуют о протекании второй стадии прерывистого распада в фольгах Sn–20 мас. % Вi. Поскольку, как было показано выше, граница распада является высокоугловой, ее движение не всегда сопровождается ростом ламелей и может приводить к укрупнению включений висмута, через которые она движется. Образование крупных равноосных включений в участках В-типа происходит при разрыве ламелей движущейся сквозь них границей и укрупнении фрагментов за счет повышенной граничной диффузии.

Выше изложенный механизм подтверждается наблюдениями in-situ, в которых удалось зафиксировать выход ячейки прерывистого распада, формирование которой началось от внутренней границы зерна на поверхность фольги. На рисунке 7 приведены результаты двух последовательных сканирований участка поверхности фольги с использованием метода дифракции отраженных электронов. Приведено изображение микроструктуры в отраженных электронах (рис. 7, а, в) и изображение того же участка, полученное методом дифракции отраженных электронов (рис. 7, б, г). Начальный вид микроструктуры этого участка соответствовал одному зерну, в нем содержались тонкие параллельные между собой ламели висмута.

В процессе сканирования было обнаружено, что в центре зерна, имеющего одну ориентацию матрицы олова, наблюдаются один большой и много мелких участков с другой ориентацией

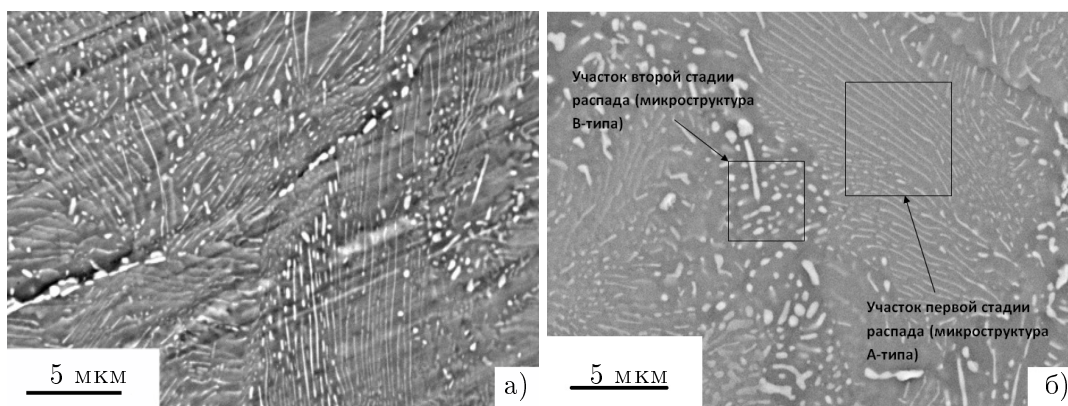


Рис. 6. Микроструктура фольг состава Sn–20 мас. % Bi через: а) 20 минут; б) 60 минут после изготовления

олова. На рисунке 7, б эти участки имеют более темный цвет. Экспериментально установленный угол разориентации кристаллических решеток олова для этих участков составляет 43 градуса. По завершению первого сканирования на микроструктуре произошли изменения, выразившиеся в укрупнении пластин висмута, в участке с другой ориентацией олова (рис. 7, а). Сразу было проведено второе сканирование того же участка и зафиксировано увеличение размера области с другой ориентацией олова (рис. 7, з) и увеличение толщины ламелей висмута в нем (рис. 7, в). Зафиксированное изменение микроструктуры, обусловлено движением границы ячеистого распада к поверхности. При этом выход на поверхности ячейки прерывистого распада приводит к увеличению толщины ламелей и способствует их сфероидизации.

Таким образом, в результате прямого наблюдения за микроструктурой удалось подтвердить, что при сверхбыстрой закалке из расплава сплава Sn–20 мас. % Bi затвердевание протекает с образованием пересыщенного твердого раствора, и последующая микроструктура формируется в результате его прерывистого распада протекающего в несколько стадий. Исследования фольг с содержанием висмута выше предельной растворимости показали, что микроструктура фольг составов 30 и 43 Мас. % Bi, также характеризуются участками двух типов: участки А-типа с параллельными ламелями висмута в олове и участки В-типа с более крупными равноосными включениями (рис. 8). При этом структура участков типа А сходна со структурой фольг Sn–20 мас. % Bi, формирующейся в результате распада пересыщенного твердого раствора.

Повышение концентрации Bi в доэвтектических сплавах системы Sn–Bi приводит к увеличению толщины ламелей, уменьшению межламельного расстояния и увеличению доли приграничных областей с более крупными включениями. Такой вид микроструктуры позволяет предположить, что при сверхбыстрой закалке сплавов Sn–Bi, с концентрацией висмута превышающей предельную равновесную растворимость кристаллизация протекает с образованием пересыщенного твердого раствора. Наблюдаемая микроструктура формируется в процессе распада пересыщенного твердого раствора при комнатной температуре по прерывистому механизму, протекающему в две стадии.

Данное предположение подтверждается тем, что концентрация компонент одинакова в участках обоих типов и соответствует исходному составу. Известно, что при кристаллизации за и до эвтектических сплавов в квазиравновесных условиях обычно наблюдаются зерна (дендриты) одной из фаз (с составом, соответствующим равновесной диаграмме состояния) и междендритная эвтектика (с составом, соответствующим точке эвтектики) [5, 6]. Поэтому в до- и заэвтектических сплавах составы областей зерна (дендрита) одной из фаз и/или эвтектики существенно отличаются от исходного номинального состава. Однако в нашем случае не наблюдается оттеснения примеси и формирования участков с различными составами. Это также подтверждает предположение о том, что и в фольгах с концентрацией висмута существенно

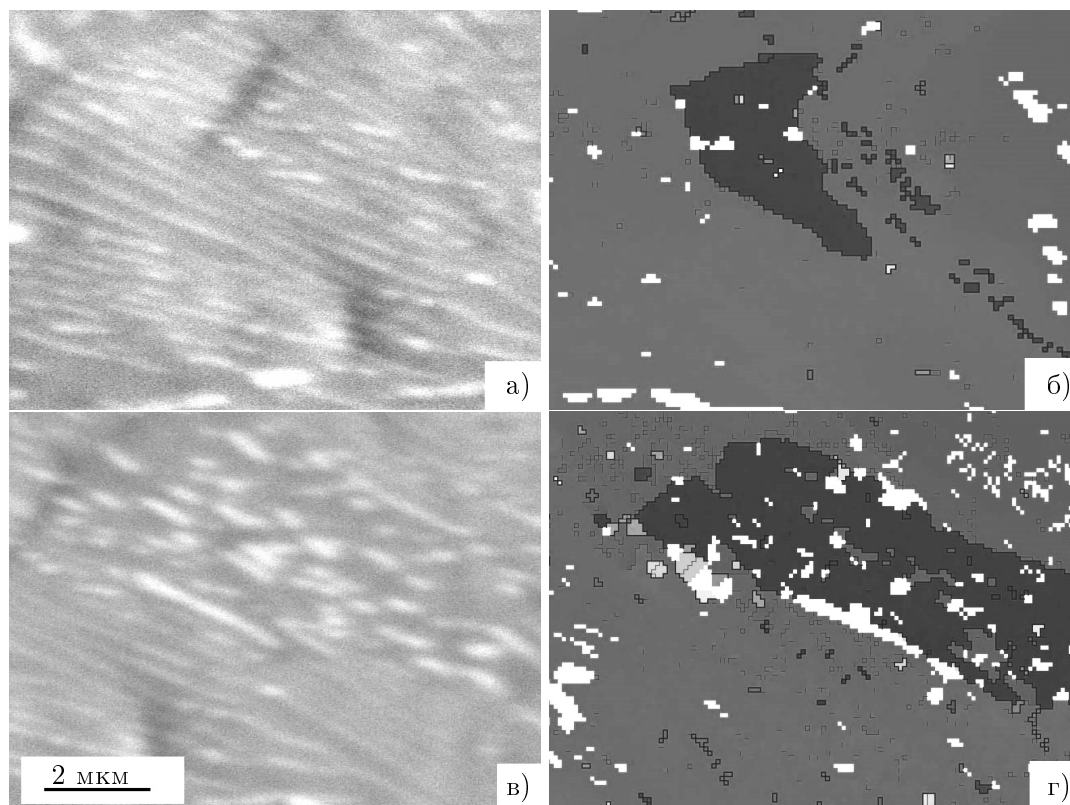


Рис. 7. Движение границы прерывистого распада: а, в) изображение в отраженных электронах; б, г) изображение, полученное методом ДОЭ

превышающей предельную растворимость при скоростях охлаждения порядка 10^5 К/с происходит полный захват висмута матрицей олова, образование пересыщенного твердого раствора, а затем протекает его распад.

Важно отметить, что микроstructures быстрозатвердевших фольг доэвтектического состава имеет одинаковый вид, как на поверхности фольги, так и в ее объеме, что подтверждается результатами исследования поперечного сечения фольги через сутки после изготовления. Несмотря на то что в процессе старения включения Вi укрупняются и сфероидизируются, в течение первых 20–30 часов в объеме фольги присутствуют участки *A*- и *B*-типа. Концентрация компонент в этих участках одинакова.

§ 3. Выводы

Таким образом, установлено, что при сверхбыстрой закалке из расплава (при скоростях охлаждения порядка 10^5 К/с) микроstructure фольг сплавов системы Sn–Bi формируется по следующим механизмам.

1. Для сплавов с концентрацией висмута, не превышающей предельной растворимости, протекает химически безразделительная кристаллизация (образование пересыщенного твердого раствора с составом соответствующим номинальному) и дальнейший распад твердого раствора одновременно по непрерывному механизму и прерывистому, протекающему в несколько стадий. Непрерывный распад характеризуется образованием игольчатых когерентных включений висмута в объеме зерна фазы олова. Прерывистый распад сопровождается движением высокоугловой границы распада, ростом ламелей висмута и утолщением включений образовавшихся в результате непрерывного распада. Повышение концентрации висмута приводит к увеличению скорости прерывистого распада.

2. Для доэвтектических сплавов протекает химически безразделительная кристаллизация

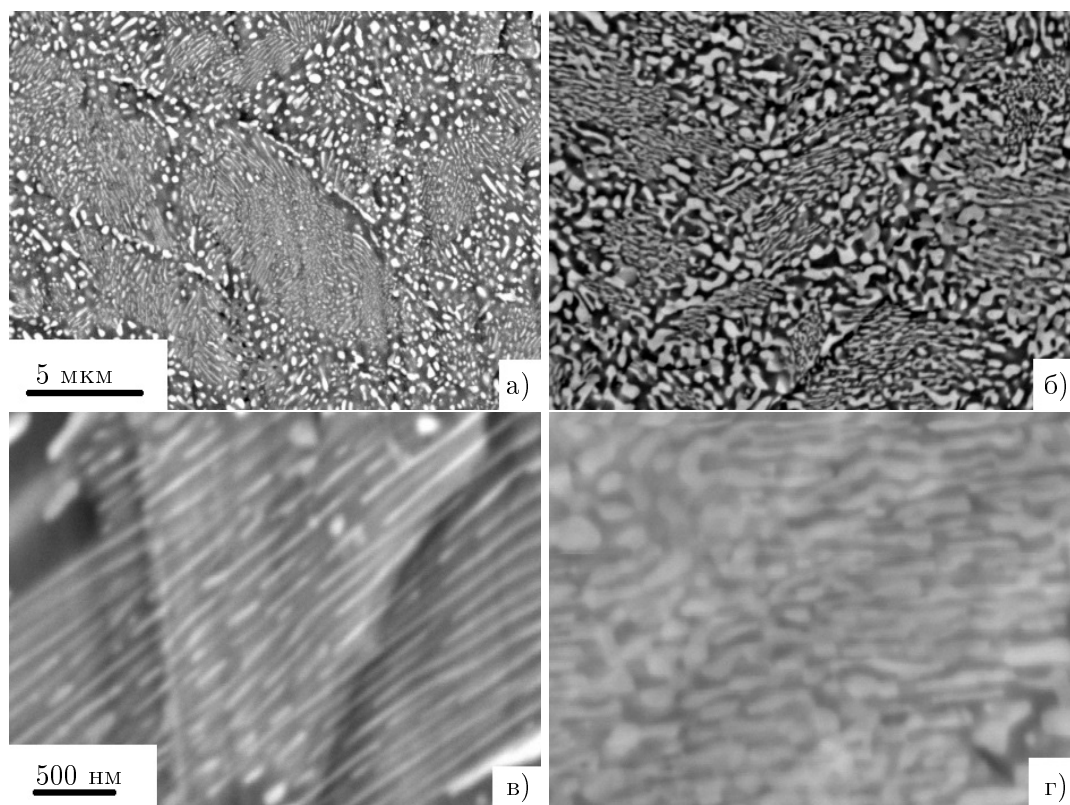


Рис. 8. Микроструктура быстрозатвердевших фольг сплавов: а, в) Sn–30 мас. % Bi; б, г) Sn–43 мас. % Bi

(образование пересыщенного твердого раствора с составом соответствующим номинальному) и дальнейший распад твердого раствора по прерывистому механизму, протекающему в несколько стадий. Первая стадия распада приводит к формированию тонких ламелей висмута. Повышение концентрации висмута приводит к утолщению ламелей и уменьшению межламельного расстояния. Вторая стадия приводит к формированию участков локализованных у границ зерен, с меньшей дисперсностью микроструктуры, характеризующихся крупными равноосными включениями висмута. Повышение концентрации висмута приводит к увеличению объемной доли таких участков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. Effect of melt cooling rate on microstructure of Sn–Bi and Sn–Pb eutectic alloys // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 856. P. 236–240. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.856.236](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.236)
2. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Структура и свойства быстрозатвердевших фольгсплавов системы Sn–Zn–Bi // *Перспективные материалы*. 2010. № 2. С. 74–80.
3. Li B., Brody H.D., Kazimirov A. Real time observation of dendrite coarsening in Sn–13 % Bi alloy by synchrotron microradiography // *Physical Review E*. 2004. Vol. 70. Issue 6. 062602. 4 p. DOI: [10.1103/PhysRevE.70.062602](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.062602)
4. Yoshioka H., Tada Y., Hayashi Y. Crystal growth and its morphology in the mushy zone // *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52. Issue 6. P. 1515–1523. DOI: [10.1016/j.actamat.2003.11.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.11.033)
5. Zhai Q.J., Gao Y.L., Guan W.B., Xu K.D. Role of size and cooling rate in quenched droplet of Sn–Bi eutectic alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol. 441. Issues 1–2. P. 278–281. DOI: [10.1016/j.msea.2006.08.050](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.050)
6. Kurz W., Fisher D.J. Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing // *Acta Metallurgica*. 1981. Vol. 29. Issue 1. P. 11–20. DOI: [10.1016/0001-6160\(81\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90082-1)
7. Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2010. 481 с.

8. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
9. Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы. Минск: БГУ, 2015. 192 с.
10. Kamal M., El-Bediwi A.-B., El-Ashram T. The effect of rapid solidification on the structure, decomposition behavior, electrical and mechanical properties of the Sn–Cd binary alloys // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2004. Vol. 15. Issue 4. P. 211–217. DOI: [10.1023/B:JMSE.0000012457.77041.c6](https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000012457.77041.c6)
11. Шепелевич В.Г., Гусакова О.В. Распад пересыщенного твердого раствора в тонких фольгах сплавов системы Sn–Bi // *Физика металлов и металловедение*. 2009. Т. 108. № 3. С. 306–312.
12. Galenko P.K., Herlach D.M. Diffusionless crystal growth in rapidly solidifying eutectic systems // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 96. Issue 15. 150602. 4 p. DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.150602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.150602)
13. Galenko P. Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system // *Physical Review E*. 2007. Vol. 76. Issue 3. 031606. 9 p. DOI: [10.1103/PhysRevE.76.031606](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.031606)
14. Galenko P.K., Abramova E.V., Jou D., Danilov D.A., Lebedev V.G., Herlach D.M. Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: A phase-field study // *Physical Review E*. 2011. Vol. 84. Issue 4. 041143. 17 p. DOI: [10.1103/PhysRevE.84.041143](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.041143)
15. Лариков Л.Н., Шматко О.А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. Киев: Наукова думка, 1976. 179 с.
16. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
17. Engler O., Randle V. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping. CRC Press, 2010. 417 p.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
19. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Распад пересыщенного твердого раствора в сплаве Sn–8 ат. % Bi, полученном методом сверхбыстрой закалки из расплава / Тезисы докладов XXII Российской конференции по электронной микроскопии. ИПТМ РАН, ИК РАН. Черноголовка, 2008. С. 164.
20. Земцова Н.Д., Старченко Е.И. Возможность развития ячеистого распада в условиях миграции малоугловой границы // *Физика металлов и металловедение*. 1980. Т. 50. Вып. 3. С. 655–659.

Поступила в редакцию 19.05.2016

Гусакова Ольга Вадимовна, к. ф.-м. н., доцент, кафедра ядерной и радиационной безопасности, Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова, Белорусский государственный университет, 220070, Беларусь, г. Минск, ул. Долгобродская, 23; научный сотрудник, лаборатория многомасштабного математического моделирования, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: ol.gusakova@gmail.com

Галенко Пётр Константинович, д. ф.-м. н., профессор, физико-астрономический факультет, Университет Фридриха Шиллера, 07743, Германия, г. Йена, Лёбдерграбен штрассе, 32.
E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de

Шепелевич Василий Григорьевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела, Белорусский государственный университет, 220030, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4.
E-mail: Shepelevich@bsu.by

Александров Дмитрий Валерьевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра математической физики, лаборатория многомасштабного математического моделирования, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: Dmitri.Alexandrov@urfu.ru

O. V. Gusakova, P. K. Galenko, V. G. Shepelevich, D. V. Alexandrov

Formation of the microstructure of rapidly solidified alloys for the system Sn–Bi

Citation: *Vestnik Udmurtskogo Universiteta. Matematika. Mekhanika. Komp'yuternye Nauki*, 2016, vol. 26, no. 3, pp. 388–400 (in Russian).

Keywords: rapid quenching from the melt, chemically partitionless crystallization, solid solution, continuous decomposition, discontinuous decomposition, tin, bismuth.

MSC2010: 74A15, 74A50

DOI: [10.20537/vm160308](https://doi.org/10.20537/vm160308)

The results of microstructural study of rapidly solidified Sn–Bi alloys obtained at the melt cooling rate of 10^5 K/s with the compositions of Sn–X wt. % Bi ($X = 13, 20, 30, 43$) are presented. Microstructural studies are carried out using scanning electron microscopy; a grain structure is analyzed by an electron backscatter diffraction technique. It is found out that the crystallization of all investigated alloys proceeds by a chemically partitionless mechanism which results in the formation of a supersaturated solid solution of bismuth in a tin lattice with the original composition. Observations of the solid solution decomposition process at room temperature shows that decomposition proceeds by both continuous and discontinuous mechanisms in alloys with bismuth concentration not higher than the limit of solubility of bismuth in a tin (20 wt. %). Needle-like coherent bismuth inclusions are formed in the volume of a tin grain as a result of continuous decomposition. Discontinuous decomposition rate increases with the increasing concentration of bismuth in the alloy. In hypoeutectic alloys with bismuth concentration higher than the solubility limit, decomposition occurs by discontinuous mechanism. Complete decomposition proceeds by several stages and results in formation of areas with different degrees of microstructure fineness.

REFERENCES

1. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. Effect of melt cooling rate on microstructure of Sn–Bi and Sn–Pb eutectic alloys, *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 856, pp. 236–240. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.856.236](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.236)
2. Gusakova O.V., Shepelevich V.G. Structure and properties of rapidly solidified foils of alloys of Sn–Zn–Bi system, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2010, vol. 1, issue 4, pp. 344–349. DOI: [10.1134/S2075113310040143](https://doi.org/10.1134/S2075113310040143)
3. Li B., Brody H.D., Kazimirov A. Real time observation of dendrite coarsening in Sn–13% Bi alloy by synchrotron microradiography, *Physical Review E*, 2004, vol. 70, issue 6, 062602, 4 p. DOI: [10.1103/PhysRevE.70.062602](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.062602)
4. Yoshioka H., Tada Y., Hayashi Y. Crystal growth and its morphology in the mushy zone, *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, issue 6, pp. 1515–1523. DOI: [10.1016/j.actamat.2003.11.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.11.033)
5. Zhai Q.J., Gao Y.L., Guan W.B., Xu K.D. Role of size and cooling rate in quenched droplet of Sn–Bi eutectic alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 441, issues 1–2, pp. 278–281. DOI: [10.1016/j.msea.2006.08.050](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.050)
6. Kurz W., Fisher D.J. Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing, *Acta Metallurgica*, 1981, vol. 29, issue 1, pp. 11–20. DOI: [10.1016/0001-6160\(81\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90082-1)
7. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable solids from undercooled melt*, Amsterdam: Elsevier, 2007, 432 p.
8. Miroshnichenko I.S. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* (Quenching from the liquid state), Moscow: Metallurgiya, 1982, 168 p.
9. Shepelevich V.G. *Bystrozatverdevshie legkoplavkie splavy* (Rapidly solidified fusible alloys) Minsk: Belarusian State University, 2015, 192 p.
10. Kamal M., El-Bediwi A.-B., El-Ashram T. The effect of rapid solidification on the structure, decomposition behavior, electrical and mechanical properties of the Sn–Cd binary alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2004, vol. 15, issue 4, pp. 211–217. DOI: [10.1023/B:JMSE.0000012457.77041.c6](https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000012457.77041.c6)
11. Gusakova O.V., Shepelevich V.G. Decomposition of a supersaturated solid solution in thin foils of Sn–Bi alloys, *The Physics of Metals and Metallography*, 2009, vol. 108, issue 3, pp. 292–297. DOI: [10.1134/S0031918X09090105](https://doi.org/10.1134/S0031918X09090105)
12. Galenko P.K., Herlach D.M. Diffusionless crystal growth in rapidly solidifying eutectic systems, *Physical Review Letters*, 2006, vol. 96, issue 15, 150602, 4 p. DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.150602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.150602)
13. Galenko P. Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system, *Physical Review E*, 2007, vol. 76, issue 3, 031606, 9 p. DOI: [10.1103/PhysRevE.76.031606](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.031606)
14. Galenko P.K., Abramova E.V., Jou D., Danilov D.A., Lebedev V.G., Herlach D.M. Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: A phase-field study, *Physical Review E*, 2011, vol. 84, issue 4, 041143, 17 p. DOI: [10.1103/PhysRevE.84.041143](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.041143)
15. Larikov L.N., Shmatko O.A. *Yacheistyiy raspad peresyshchennykh tverdykh rastvorov* (Cellular decomposition of supersaturated solid solutions), Kiev: Naukova dumka, 1976, 179 p.

16. Novikov I.I. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* (Theory of thermal treatment of metals), Moscow: Metallurgiya, 1986, 480 p.
17. Engler O., Randle V. *Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping*, CRC Press, 2010, 417 p.
18. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system. Spravochnik v 3 tomakh* (The state diagrams of binary metallic systems. Handbook in 3 volumes), Lyakishev N.P. (Ed.), Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p.
19. Gusakova O.V., Shepelevich V.G. Decomposition of supersaturated solid solution in alloy Sn–8 at. % Bi obtained by rapid solidification from the melt technique, *Abstracts of XXII Russian Conference on Electron Microscopy (SEM-2008)*, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Institute of Crystallography RAS, Chernogolovka, 2008, p. 164 (in Russian).
20. Zemtsova N.D., Starchenko E.I. Possibility of development of cellular decomposition under conditions of low-angled boundary migration, *Fizika metallov i metallovedenie*, 1980, vol. 50, no. 3, pp. 655–659 (in Russian).

Received 19.05.2016

Gusakova Olga Vadimovna, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, International Sakharov Environmental Institute, Belarusian State University, ul. Dolgobrodskaya, 23, Minsk, 220070, Belarus;

Researcher, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: ol.gusakova@gmail.com

Galenko Peter Konstantinovich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Faculty of Physics and Astronomy, Friedrich Schiller University, Jena, D-07743, Germany.

E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de

Shepelevich Vasilii Grigor'evich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Department of Solid State Physics, Belarusian State University, pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, 220030, Belarus.

E-mail: Shepelevich@bsu.by

Alexandrov Dmitri Valer'evich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: Dmitri.Alexandrov@urfu.ru